

PCT/JP.2004/005995

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

26. 4. 2004

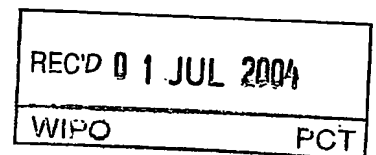
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 4 月 2 5 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 2 3 0 0 4
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 2 3 0 0 4]

出 願 人
Applicant(s): 呉羽化学工業株式会社

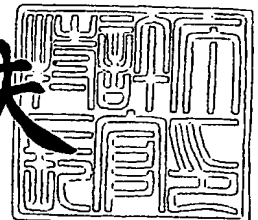


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 6 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 4 7 3 0 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 023011

【提出日】 平成15年 4月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 7/00

C08J 9/00

B29C 71/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県新治郡玉里村大字上玉里 18-13 呉羽化学工業株式会社 包装材料研究所内

【氏名】 樫村 雅之

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県新治郡玉里村大字上玉里 18-13 呉羽化学工業株式会社 包装材料研究所内

【氏名】 大平 洋

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県新治郡玉里村大字上玉里 18-13 呉羽化学工業株式会社 包装材料研究所内

【氏名】 稲葉 祐策

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県新治郡玉里村大字上玉里 18-13 呉羽化学工業株式会社 包装材料研究所内

【氏名】 田中 英明

【特許出願人】

【識別番号】 000001100

【氏名又は名称】 呉羽化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090491

【弁理士】

【氏名又は名称】 三浦 良和

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026033

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9116128

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱収縮性積層フィルム及びそれからなる包装体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱収縮性支持体フィルム（基材フィルム）の少なくとも片面にポリカルボン酸系重合体（A）からなる層（a）と多価金属化合物（B）からなる層（b）の隣接した層構成を少なくとも一対有し、熱収縮率が 5～90%である熱収縮性積層フィルム。

【請求項 2】 熱収縮性支持体フィルム（基材フィルム）の熱収縮率が 5～90%である請求項 1 記載の熱収縮性積層フィルム。

【請求項 3】 30℃、相対湿度 80%における酸素透過度が $500 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下である請求項 1 又は 2 記載の熱収縮性積層フィルム。

【請求項 4】 多価金属化合物（B）が 2 価の金属化合物である請求項 1～3 のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。

【請求項 5】 ポリカルボン酸系重合体（A）が、アクリル酸、マレイン酸、メタクリル酸の中から選ばれる少なくとも一種の重合性単量体からなる単独重合体、共重合体、及び／またはそれらの混合物である請求項 1～4 のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。

【請求項 6】 他の層を含んでなる請求項 1～5 のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。

【請求項 7】 他の層が接着剤を含有する層である請求項 6 記載の熱収縮性積層フィルム。

【請求項 8】 熱収縮後の酸素透過度が、熱収縮前の酸素透過度以下である請求項 1～7 のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。

【請求項 9】 フィルム、袋、シート、ラベル、又は容器である請求項 1～8 のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。

【請求項 10】 被包装物を請求項 1～9 のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルムで包装し、熱収縮処理した包装体であって、熱収縮処理後の 30℃、相対湿度 80%における該熱収縮性積層フィルムの酸素透過度が $500 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot$

d a y・MP a) 以下である包装体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱収縮性積層フィルム及びそのフィルムで包装し、熱収縮処理をした包装体に関する。より詳しくは、熱収縮性支持体フィルム（基材フィルム）の少なくとも片面にポリカルボン酸系重合体からなる層と多価金属化合物からなる層の隣接した少なくとも一対を積層した熱収縮性積層フィルム及びそれを用いて包装した包装体に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来酸素バリア性を必要とする密閉容器は、容器及び蓋材にバリア性を有する素材を使用している。この密閉容器は、更にストレッチ包装、又はストレッチ・シュリンク包装により密閉容器自体が更にフィルムによって保護されているものがある。また、容器及び蓋材を用いない被包装物の場合には、酸素バリア性、及びストレッチ・シュリンク性のあるフィルムで直接包装することが行われている。このような包装方法として、例えば、特許文献1は、バリア・ストレッチ・シュリンク・フィルムを筒状体に成形し、該筒状体のフィルム接合部が被包装体の底部に位置するように該筒状体内に被包装物を挿入させた後、該被包装体の前後両端の筒状フィルムを切断すると共に該フィルム端部を被包装体の底部に折り返して自己密着させ、しかも、該被包装体の底部を熱板にてフィルム同士を融着させた後にシュリンクトンネル内でシュリンクさせるバリア・ストレッチ・シュリンク・フィルム包装方法を記載している。また、バリア性、シュリンク性を有するフィルムとして、特許文献2は、脂肪族ポリアミドとキシリレン系ポリアミドからなり、特定条件下で特定の収縮率、及び特定の酸素透過度を有するバリアシュリンクフィルムを記載している。

このように、収縮性とガスバリア性を有するフィルムは、従来から包装用途に用いられ、種々の特徴を有するフィルムが提案されている。

【0003】

【特許文献1】

特開平6-179466号公報

【特許文献2】

特開2001-341201号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ポリカルボン酸系重合体からなる層と多価金属化合物からなる層と熱収縮性支持体フィルムとからなる熱収縮性の積層フィルムを提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ポリカルボン酸系重合体からなる層と多価金属化合物からなる層を有するガスバリア性積層フィルム（特願2002-121246号）を検討する過程で、熱収縮性を有する基材フィルムに前記ガスバリア性積層フィルムを形成した積層フィルムがガスバリア性能を損なうことなく熱収縮性を有する積層フィルムになることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち本発明は、熱収縮性支持体フィルム（基材フィルム）の少なくとも片面にポリカルボン酸系重合体（A）からなる層（a）と多価金属化合物（B）からなる層（b）の隣接した層構成を少なくとも一対有し、熱収縮率が5～90%である熱収縮性積層フィルムを提供する。熱収縮性支持体フィルム（基材フィルム）の熱収縮率が5～90%である前記発明の熱収縮性積層フィルムを提供する。

また、30℃、相対湿度80%における酸素透過度が $500\text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下である前記発明の熱収縮性積層フィルムを提供する。多価金属化合物（B）が2価の金属化合物である前記発明の熱収縮性積層フィルムを提供する。また、前記発明においてポリカルボン酸系重合体（A）が、アクリル酸、マレイン酸、メタクリル酸の中から選ばれる少なくとも一種の重合性単量体からなる単独重合体、共重合体、及び／またはそれらの混合物である熱収縮性積層

フィルムを提供する。他の層を含んでなる前記発明の熱収縮性積層フィルムを提供する。前記発明において、他の層が接着剤を含有する層である熱収縮性積層フィルムを提供する。更に、本発明は、熱収縮後の酸素透過度が、熱収縮前の酸素透過度以下である前記熱収縮性積層フィルムを提供する。

本発明は、また、フィルム、袋、シート、ラベル、又は容器である前記発明の熱収縮性積層フィルムを提供する。更に、本発明は被包装物を前記発明の熱収縮性積層フィルムで包装し、熱収縮処理した包装体であって、熱収縮処理後の 30℃、相対湿度 80% における該熱収縮性積層フィルムの酸素透過度が $500 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下である包装体を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の熱収縮性積層フィルム（以後、積層フィルムと略称することがある）は、熱収縮性支持体フィルム（基材フィルム）の少なくとも片面に、ポリカルボン酸系重合体（A）からなる層（a）と多価金属化合物（B）からなる層（b）の少なくとも隣接した一对の層構成を有する積層フィルムであって、熱収縮性積層フィルム全体の収縮は熱収縮性支持体フィルム（基材フィルム）により支配される。

【0008】

本発明で用いるポリカルボン酸系重合体（A）からなる層（a）を構成する重合体（A）は、既存のポリカルボン酸系重合体を用いることができる。既存のポリカルボン酸系重合体とは、分子内に 2 個以上のカルボキシ基を有する重合体の総称である。具体的には、重合性単量体として、 α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸を用いた単独重合体や共重合体、また α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸と他のエチレン性不飽和単量体との共重合体、さらにアルギン酸、ペクチンなどの分子内にカルボキシ基を有する酸性多糖類を例示することができる。これらのポリカルボン酸系重合体（A）は、それぞれ単独で、または少なくとも 2 種のポリカルボン酸系重合体（A）を混合して用いることができる。

ここで α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸等が代表的なもので

ある。またそれらと共重合可能なエチレン性不飽和単量体としては、エチレンやプロピレンなどのオレフィン類、酢酸ビニル等の飽和カルボン酸ビニルエステル類、アルキルアクリレート類、アルキルメタクリレート類、アルキルイタコネート類、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン含有モノマー、スチレン等の芳香族系ビニルモノマー等が代表的なものである。ポリカルボン酸系重合体 (A) が α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸と酢酸ビニル等の飽和カルボン酸ビニルエステル類との共重合体の場合には、さらにケン化することにより、飽和カルボン酸ビニルエステル部分をビニルアルコールに変換して使用することができる。

【0009】

また、ポリカルボン酸系重合体 (A) が、 α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸とその他のエチレン性不飽和単量体との共重合体である場合には、本発明の積層フィルムのガスバリア性、及び高温水蒸気や熱水に対する耐性の観点から、その共重合組成は、 α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸単量体組成が 60 モル%以上であることが好ましい。より好ましくは 80 モル%以上、さらに好ましくは 90 モル%以上、最も好ましくは 100 モル%、即ち、ポリカルボン酸系重合体 (A) が α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸のみからなる重合体であることが好ましい。さらにポリカルボン酸系重合体 (A) が α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸のみからなる重合体の場合には、その好適な具体例は、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の重合性単量体の重合によって得られる単独重合体や共重合体、及びそれらの混合物が挙げられる。より好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸の中から選ばれる少なくとも一種の重合性単量体からなる単独重合体、共重合体、及び／またはそれらの混合物を用いることができる。最も好ましくは、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸、及びそれらの混合物を用いることができる。ポリカルボン酸系重合体 (A) が α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸単量体の重合体以外の例えば、酸性多糖類の場合には、アルギン酸を好ましく用いることができる。

また、ガスバリア性や熱収縮性などを損なわない範囲で、ポリカルボン酸系重

合体 (A) は、分子内のカルボキシ基の全部または一部をナトリウムやカリウムのような一価の金属化合物を用いて金属塩としたものを単独で、あるいは他のポリカルボン酸系重合体に混合して使用することができる。あるいは、ポリカルボン酸系重合体に上記一価の金属化合物を混合して用いることもできる。

【0010】

ポリカルボン酸系重合体 (A) の数平均分子量については、特に限定されないが、フィルム形成性の観点で 2,000~10,000 の範囲であることが好ましく、さらには 5,000~1,000,000 であることが好ましい。

【0011】

本発明で用いる多価金属化合物 (B) からなる層 (b) を構成する化合物は、金属イオンの価数が 2 以上の多価金属単体、及びその化合物である。多価金属の具体例としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、チタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛などの遷移金属、アルミニウム等を挙げることができる。多価金属化合物の具体例としては、前記、多価金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、有機酸塩、無機酸塩、その他、多価金属のアンモニウム錯体や多価金属の 2~4 級アミン錯体とそれら錯体の炭酸塩や有機酸塩等が挙げられる。有機酸塩としては、酢酸塩、シユウ酸塩、クエン酸塩、乳酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、ステアリン酸塩、モノエチレン性不飽和カルボン酸塩等が挙げられる。無機酸塩としては、塩化物、硫酸塩、硝酸塩等を挙げることができる。それ以外には多価金属のアルキルアルコキシド等を挙げることができる。

【0012】

これらの多価金属化合物はそれぞれ単独で、また少なくとも 2 種の多価金属化合物を混合して用いることができる。それらの中でも、本発明で用いる多価金属化合物 (B) としては、本発明の積層フィルムのガスバリア性、及び高温水蒸気や熱水に対する耐性、及び製造性の観点で 2 価の金属化合物が好ましく用いられる。より好ましくは、アルカリ土類金属、及びコバルト、ニッケル、銅、亜鉛の酸化物、水酸化物、炭酸塩やコバルト、ニッケル、銅、亜鉛のアンモニウム錯体

とその錯体の炭酸塩を用いることができる。さらに好ましくは、マグネシウム、カルシウム、銅、亜鉛の各酸化物、水酸化物、炭酸塩、及び銅もしくは亜鉛のアンモニウム錯体とその錯体の炭酸塩を用いることができる。

【0013】

多価金属化合物（B）の形態は、特別限定されない。しかし粒状のものを用いる場合には、積層フィルムの透明性の観点で、その粒径は小さい方が好ましい。また、後述する本発明の積層フィルムを製造するためのコーティング混合物を調製する上でも、調製時の効率化、及びより均一なコーティング混合物を得る観点で多価金属化合物は粒状で、その粒径は小さい方が好ましい。多価金属化合物の平均粒径としては、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下である。

【0014】

本発明に係わる支持体フィルムは前記の如く積層フィルム全体の熱収縮性を支配する層となる。支持体フィルムとしては、後記の条件を備えたプラスチックフィルムであれば、その種類は特に限定されないが、具体的には、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等の塩素系重合体やその共重合体、ポリスチレン系重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系重合体やその共重合体、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン6,6共重合体、ナイロン6,12共重合体等のポリアミド系重合体やその共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体等の酢酸ビニル系共重合体、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系重合体やその共重合体などを用いることができる。それらプラスチック類からなる熱収縮性を有する延伸シート、延伸フィルムを支持体フィルムとして用いることができる。

【0015】

ここで、熱収縮性支持体フィルム（基材フィルム）は、前記の如く本発明の熱収縮性積層フィルム全体の収縮性を支配するフィルムである。その熱収縮性は、収縮率が、少なくとも1方向で、5～90%、好ましくは10～80%である。収縮率が90%を超えるフィルムを製造することは、極めて困難である。

また、支持体フィルムのガスバリア性については、前記のポリカルボン酸系重合体 (A) からなる層 (a) と多価金属化合物 (B) からなる層 (b) より形成されるガスバリア性積層構造により積層フィル全体のガスバリア性が確保されるので、特別な制限はない。また、本発明の積層フィルムとしての熱収縮性は、収縮率が、少なくとも 1 方向で、5～90%、好ましくは 10～80%、更に好ましくは 15～75% である。

本発明において熱収縮率は、例えば、50～130℃の温度、好ましくは 70～120℃の温度、より好ましくは 80～100℃の温度の範囲の環境下に、例えば、1秒～120分の時間、好ましくは 1秒～60分の時間、より好ましくは 1秒～30分の時間の範囲で積層フィルム、或いは支持体フィルムをさらすことにより、測定することができる。熱収縮のための環境としては、上記温度範囲の熱水、蒸気やスチーム、熱風などが好適である。一例として、90℃の熱水中に、30秒間、積層フィルム、或いは支持体フィルムを浸すことにより、熱収縮率を測定する。

【0016】

次に、本発明の積層フィルムの製造方法について説明する。熱収縮性支持体フィルム上にポリカルボン酸系重合体 (A) からなる層 (a) 及び多価金属化合物 (B) からなる層 (b) を形成するには、コーティング法によって行う。

コーティング法 (塗工法) とは、ポリカルボン酸系重合体 (A) と溶媒、または多価金属化合物 (B) と溶媒からなるコーティング液 (塗工液) を支持体フィルム上にコーティング (塗工) し、溶媒を蒸発などにより除去させることにより層 (a) または層 (b) を形成する方法であり、代表的には塗布と称される方法である。塗工は具体的には、コーターや印刷機などを用いて行うことができる。コーターや印刷機などを用いての塗工は、ダイレクトグラビア方式、リバースグラビア方式、キスリバースグラビア方式、オフセットグラビア方式などのグラビアコーター、リバースロールコーター、マイクログラビアコーター、エアナイフコーター、デ IPP コーター、バーコーター、コンマコーター、ダイコーター等を用いることができる。また、ポリカルボン酸系重合体 (A) については、その単量体からなる塗工液を支持体フィルム上に塗工して、紫外線や電子線によって

重合し、層 (a) を形成する方法や単量体を支持体フィルム上に蒸着すると同時に電子線などで重合することにより層 (a) を形成する方法もコーティング法に含まれる。また多価金属化合物 (B) の場合は、支持体フィルム上に蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などを用いて多価金属化合物 (B) からなる層 (b) を形成させる方法もコーティング法に含まれる。

【0017】

ポリカルボン酸系重合体 (A) と溶媒、または多価金属化合物 (B) と溶媒からなる塗工液を支持体フィルム上に塗工後、溶媒を蒸発、乾燥させる方法は特に限定されない。自然乾燥による方法や、所定の温度に設定したオーブン中で乾燥させる方法、前記コーター付属の乾燥機、例えばアーチドライヤー、フローティングドライヤー、ドラムドライヤー、赤外線ドライヤーなどを用いることができる。乾燥の条件は、支持体フィルム、及びポリカルボン酸系重合体 (A) からなる層 (a)、及び多価金属化合物 (B) からなる層 (b) が熱による損傷を受けない範囲で任意に選択できる。

【0018】

ポリカルボン酸系重合体 (A) と溶媒、または多価金属化合物 (B) と溶媒からなる塗工液を支持体フィルム上に塗工する順序は、限定されない。層 (a) と層 (b) の隣接した層構成を少なくとも 1 対有することが必要である。層 (a) が複数層あっても、層 (b) が複数層あっても差しつかえない。また、層 (a) 或いは層 (b) が交互に積層されていても、又互いにサンドウィッチ状になっていても差しつかえない。支持体フィルム上に形成された (a) 層と (b) 層の厚さの合計は、特に限定されないが、 $0.002\mu\text{m}$ から 1mm の範囲であることが好ましい、より好ましくは、 $0.02\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ の範囲である。

尚、(a) 層単層の厚さは、好ましくは、 $0.001\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ 、より好ましくは、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.05\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ であり、(b) 層単層の厚さは、好ましくは、 0.001 ～ $800\mu\text{m}$ 、より好ましくは、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ である。

【0019】

ポリカルボン酸系重合体 (A) と溶媒からなる塗工液は、ポリカルボン酸系重合体 (A) を溶媒に溶解、または分散させることにより調製することができる。ここで用いる溶媒は、ポリカルボン酸系重合体 (A) を均一に溶解、または分散できるものであれば特に限定はされない。溶媒の具体例としては、水、アセトン、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ジメチルスルフォキシド、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミドなどを挙げることができる。ポリカルボン酸系重合体 (A) は、水溶液中では、容易に多価金属化合物 (B) と反応し、不均一な沈殿を生成することがある。従って、多価金属化合物 (B) からなる層 (b) 上にポリカルボン酸系重合体 (A) と溶媒からなる塗工液を塗工するような場合には、溶媒が水であると塗工時にポリカルボン酸系重合体 (A) が多価金属化合物と反応し、不均一な沈殿を生成することがある。そこで溶媒は、水以外の非水系溶媒、または非水系溶媒と水との混合溶媒を用いることが好ましい。ここで非水系溶媒とは水以外の溶媒を意味する。

【0020】

ポリカルボン酸系重合体 (A) と溶媒からなる塗工液中のポリカルボン酸系重合体 (A) の含有量は特に限定されないが、コーティング適性の観点では、好ましくは、0.1 重量%～50 重量%の範囲、より好ましくは、1 重量%～50 重量%の範囲である。また塗工液には、ポリカルボン酸系重合体 (A) と溶媒以外にも、最終的に得られる本発明の積層フィルムのガスバリア性を損なわない範囲で、ポリビニルアルコールなどの他の重合体、グリセリンなどの柔軟剤、安定剤、アンチブロッキング剤、粘着剤やモンモリロナイト等に代表される無機層状化合物等の添加物を適宜用いることができる。その添加量は添加剤の総量として、ポリカルボン酸系重合体 (A) 含有量の好ましくは、5 重量%以下、より好ましくは、3 重量%以下、最も好ましくは、1 重量%以下である。

また、前記同様、最終的に得られる本発明の積層フィルムのガスバリア性を損なわない範囲で1価の金属化合物を塗工液に添加して用いることができる。また、一価の金属化合物が塗工液に含まれていてもよい。

【0021】

多価金属化合物 (B) と溶媒からなる塗工液は、多価金属化合物 (B) を溶媒に溶解、または分散させることにより調製することができる。ここで用いる溶媒は、多価金属化合物 (B) を均一に溶解、または分散できるものであれば特に限定はされない。溶媒の具体例としては、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*n*-ペンチルアルコール、ジメチルスルフォキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、酢酸ブチル等を用いることができる。前記のように、ポリカルボン系重合体 (A) は、水溶液中では、容易に多価金属化合物と反応し、不均一な沈殿を生成することがある。従って、ポリカルボン酸系重合体 (A) からなる層 (a) 上に多価金属化合物 (B) と溶媒からなる塗工液を塗工するような場合には、溶媒が水であると塗工時にポリカルボン系重合体 (A) が多価金属化合物と反応し、不均一な沈殿を生成することがある。そこで溶媒は、水以外の非水系溶媒、または非水系溶媒と水との混合溶媒を用いることが好ましい。ここで非水系溶媒とは水以外の溶媒を意味する。

【0022】

多価金属化合物 (B) と溶媒からなる塗工液には、多価金属化合物 (B) と溶媒以外に、樹脂、分散剤、界面活性剤、柔軟剤、安定剤、膜形成剤、アンチブロッキング剤、粘着剤等の添加剤を適宜用いることができる。特に多価金属化合物の分散性、塗工性を向上させる目的で、用いた溶媒系に可溶な樹脂を混合して用いることが好ましい。樹脂の好適な例としては、アルキッド樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、硝化綿、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂などの塗料用に用いる樹脂を挙げることができる。また、塗工液中の多価金属化合物 (B) と樹脂の構成比は適宜選択可能であるが、塗工液中の多価金属化合物、樹脂、その他の添加剤の総量は特に限定されないが、塗工適性の観点から、好ましくは、0.1重量%～50重量%の範囲、より好ましくは、1重量%～50重量%の範囲である。

【0023】

支持体フィルム上にポリカルボン酸系重合体 (A) と溶媒、または多価金属化合物 (B) と溶媒からなる塗工液を塗工する際には、層 (a)、または層 (b) と支持体フィルムとの接着性を向上させる目的で、予め接着剤を塗工することができる。また、層 (a) 又は層 (b) が支持体フィルム以外の他の層に接して配置される場合、或いは支持体フィルム以外の他の層に接することを予定した用途で本発明の積層フィルムを製造する場合は、他の層との接着性を高めるために層 (a) 又は層 (b) の外表面に粘着剤、或いは接着剤を用いてもよい。ここで接着剤の種類は特に限定されないが、具体的な例としては、ドライラミネート用やアンカーコート用、プライマー用として用いられている溶媒に可溶な、アルキッド樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、硝化綿、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂などを例示することができる。

【0024】

本発明の積層フィルムには、更に、他の層を積層してもよい。他の層は、例えば、支持体フィルム面の積層されていない面、即ち、(他の層/支持体フィルム/層 (a)/層 (b))、(他の層/支持体フィルム/他の層/層 (a)/層 (b))、或いは、層 (a) 又は層 (b) の面の積層されていない面、即ち、(支持体フィルム/層 (a)/層 (b)/他の層)、(支持体フィルム/層 (b)/層 (a)/他の層)、(支持体フィルム/他の層/層 (b)/層 (a)/層 (b)/他の層)、(他の層/支持体フィルム/層 (b)/層 (a)/層 (b))、(支持体フィルム/層 (b)/層 (a)/層 (b)/他の層) などであるが、他の層の積層位置は、この例により限定されない。他の層の材質は、支持体フィルムとして用いることが可能な構成から選択することができるが、積層フィルム全体としての熱収縮性を損なわない範囲で、熱収縮性であることには拘らない。他の層の材質として、前記接着剤層、粘着剤層も含める。加える層の機能としては、例えば、積層フィルムやシートへの強度付与、シール性（特にフィルム端部からのガスの侵入防止）及びシール時の易開封性付与、意匠性付与、光遮断性付与、防湿性付与等の目的に併せて、1 種以上の層を積層することができる。積層方法は、積層材料をコーティングによって積層する方法やフィルム状、またはシー

ト状の積層材料を接着剤を介して、または介さずして、公知のラミネート法により、積層する方法が挙げられる。具体的なラミネート方法とは、ドライラミネート法、ウェットラミネート法、押し出しラミネート法が挙げられる。

【0025】

このようにして得られる本発明のバリア性を有する熱収縮性積層フィルムは、30℃、相対湿度80%のときの酸素透過度が、好ましくは、 $500\text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下、より好ましくは、 $100\text{ cm}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下である。また、本発明の積層フィルムは、被包装物を包装し、熱収縮処理した後で30℃、相対湿度80%における酸素透過度が、好ましくは $500\text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下、より好ましくは、 $100\text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下である。熱収縮処理は、前記包装体を、例えば、好ましくは、50～130℃、より好ましくは、70～120℃、さらに好ましくは、80～100℃の範囲の温度で、好ましくは、1秒～120分、より好ましくは1秒～60分、さらに好ましくは1秒～30分の範囲の時間、熱処理を行うことにより行う。好適には、熱水、蒸気やスチーム、熱風などを用いて熱収縮処理を行うことができる。

尚、本発明を構成する層(a)、及び層(b)自体は熱収縮性を持たないが、熱収縮性支持体フィルム上に層(a)、層(b)を塗工してなる積層フィルムは、支持体フィルムの熱収縮に追従し、積層フィルムとしての熱収縮性を十分維持できる特徴を有している。本発明の積層フィルムは、熱収縮後の30℃、相対湿度80%における酸素透過度が、熱収縮前の酸素透過度以下であることが好ましく、熱収縮を受けてもガスバリア性能は少なくとも低下することがないことを特徴としている。

【0026】

本発明の積層フィルムはフィルム、シート、ラベルとして用いたり、成形加工をすることにより、包装袋や包装容器を形成することができる。包装袋の具体的な形状としては、ピロー包装、三方シール、四方シール、ガゼット方式四方シール包装などを挙げることができ、このような包装袋にして用いることができる。包装容器の具体的な形状は、被包装品が充填されたボトル、トレー、カップ、チ

ューブ等を前記の本発明の積層フィルム、或いは、本発明の積層フィルムからなる包装袋を用いて、全体的、或いは部分的に被覆し、熱による収縮処理を行い、本発明の積層フィルム、或いは、積層フィルムからなる包装袋を収縮させ、上記容器に密着させて、容器全体としての酸素ガスバリア性を確保するもの等が挙げられる。これについても積層材料構成を任意に選択することにより、易開封性、易引裂性、収縮性、電子レンジ適性、紫外線遮断性、意匠性等を付与して用いることができる。特に、ラベルとして用いる場合には、胴部のみに被覆されることが多く、その場合には、ラベルの包装容器に接する側に熱感応型粘着剤等を塗工しておき、被着体となる容器に密着させることが、ガスバリア性能の観点から好ましい。

本発明の積層フィルムは、酸素等の影響により、劣化を受けやすい、食品、飲料、薬品、医薬品、電子部品等の精密金属部品の包装体、包装容器や真空断熱材料として適している。さらに長期にわたり安定したガスバリア性能が必要で、かつボイル、レトルト殺菌等の高温熱水条件下での処理を必要とする物品の包装材料として好適に使用することができる。

【 0 0 2 7 】

食品関連の用途としては、弁当、惣菜、調理麺、鍋焼きうどん等のコンビニエンスストア関連品の包装、プリン・フルーツゼリーの蓋材、中華惣菜、佃煮、漬物、煮豆などの一般総菜関連の包装、レトルト食品、和菓子、洋菓子、水産加工品、畜肉加工品、揚げ物、カマボコ、おでんなどの水練り製品関連品の包装、精肉や鮮魚関連品の包装、生椎茸、舞茸、リンゴ、バナナ、カボチャ、しょうが、みょうがなどの菌茸類・野菜関連品の包装などがある。また、ジュース、牛乳、乳酸飲料などの紙容器入り食品の単体、結束・集積包装がある。PETボトル飲料、ジュース、牛乳、乳酸飲料、カップ麺などのプラスチック容器入り食品の単体、結束・集積包装がある。

情報用紙、感光紙、紙器、バグインボックスなどの紙製品の包装、家電製品、電気製品、機械部品、合板、床材・天井材、雨戸・シャッター、門扉・フェンス、ストッカーなどの建材の包装、家具、事務機、繊維、金属コイル、まな板、食器、アルミホイルなどの雑貨の包装、パイプ、電線、チューブ、ヒモ、バンド、

電磁波シールドチューブなどのドーナツ状製品の包装、ノート、アルバム、カレンダーなどの文具の包装、医薬品、エアゾールなどのスプレー、洗剤などの薬品類の包装、毛洋品、石鹸、歯磨、ウェットティッシュ等の化粧品、トイレタリーの包装、CD、カセットテープ、ビデオテープなどの音響機器の包装、陶器の包装、その他、スポーツ用品、釣り具、柱等建材、精密部品、ガソリントank、乾電池集積包装などがある。また、前記の包装用の各種ラベルとして用いることができ、特に、ジュース、牛乳、乳酸飲料などの紙容器や、ボトル飲料用PET容器などのラベルとして好適に使用される。

【0028】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下評価方法及び実施例について説明する。

1. 熱収縮性積層フィルムの評価方法及び実施例

1.1 収縮率の測定

試料フィルムを縦、横10×10cmに切り取り、90℃の熱水中に30秒間浸した後、試料フィルムの縦、および横方向の収縮前の長さ(L)、収縮後の長さ(L')としたとき、

$$\text{熱収縮率}(\%) = \{(L - L') / L\} \times 100$$

の式に従って、収縮率を算出した。本発明では、このようにして測定した少なくとも1方向の収縮率が5～90%である。

1.2 外観評価

以下の評価条件および方法にて乾熱または熱水中で横方向に10%収縮した熱収縮性積層フィルムの収縮後の外観を評価した。

1.2.1 乾熱での10%収縮

熱収縮性積層フィルムが横方向に10%収縮した際にスチール缶(外径:53mm、容量250cm³)に密着するように、積層フィルムを筒状に成形してスチール缶の外側に被せ、95℃に温度調節したギヤオープン中で、1分間静置して、熱風にさらし熱収縮させた。

1.2.2 熱水中での10%収縮

熱収縮性積層フィルムが横方向に10%収縮した際にスチール缶（外径：53 mm、容量250 cm³）に密着するように、積層フィルムを筒状に成形してスチール缶の外側に被せ、90℃の熱水中に30秒間浸し、熱収縮させた。このようにして横方向に10%収縮した熱収縮性積層フィルムの収縮後の外観を評価した。

1. 2. 3 判定基準

収縮後の外観は、以下の判定基準で評価した。

A：積層フィルムにしわやたるみがなく、塗工された層には、ひび、割れ、剥がれがなく、透明性が保たれている。

B：積層フィルムにしわやたるみがないが、塗工された層の透明性が損なわれている。

C：積層フィルムにしわやたるみがみられる。また、塗工された層には、ひび、割れ、剥がれがみられ、透明性が損なわれている。

【0029】

1. 3 収縮前後の酸素透過度

熱収縮性積層フィルムの収縮前後の酸素透過度を測定した。熱収縮条件及び方法は前記の乾熱および熱水中での10%収縮に準じた。

フィルムの酸素透過度は、Modern Control社製、酸素透過試験器OXTRANTM 2/20を用いて、温度30℃、相対湿度80%（RH）の条件下で測定した。測定方法は、JIS K-7126、B法（等圧法）、及びASTM D3985-81に準拠し、測定値は、単位cm³（STP）／（m²・day・MPa）で表記した。ここで（STP）は酸素の体積を規定するための標準条件（0℃、1気圧）を意味する。

【0030】

（実施例1）

熱収縮性ポリエステルフィルム（東洋紡績（株）製、スペースクリーンS7542、厚さ45 μm、酸素透過度600 cm³（STP）／（m²・day・MPa）、縦方向の収縮率5%、横方向の収縮率60%（90℃の熱水に30秒間浸した場合））（以下、「熱収縮性PETフィルム」ということもある）上にバー

コーター (RK PRINT-COAT INSTRUMENT社製K303PROOFER) を用いて、市販のアンカーコート (AC) 用接着剤 (大日本インキ化学工業 (株) 製、ディックドライTMLX747、硬化剤KX75、溶剤:酢酸エチル) を塗工し、乾燥させた。得られたコーティング (「塗工」と云うこともある) 層の厚さは $1.0\ \mu\text{m}$ であった。さらに、AC剤をコーティングした層の上に、ポリカルボン酸重合体 (東亜合成 (株) 製、ポリアクリル酸 (PAA) アロンA-10H、数平均分子量200,000、25重量%水溶液) (以下、「PAA」ということもある) を蒸留水で希釈し、5重量%水溶液を調製し、前記バーコーターを用いてコーティングし、乾燥した。コーティング厚さは、 $0.3\ \mu\text{m}$ であった。

次いで、乾燥したPAA層の上に微粒子酸化亜鉛含有樹脂 (住友大阪セメント (株) 製、ZR133、平均粒径 $0.02\ \mu\text{m}$ 、固形分33重量%、分散溶剤 (トルエン:MEK=4:1)) を同様の方法でコーティングし、乾燥させた。コーティング厚さは、 $1.0\ \mu\text{m}$ であった。こうして熱収縮性PETフィルム ($45\ \mu\text{m}$) / AC剤層 ($1.0\ \mu\text{m}$) / PAA層 ($0.3\ \mu\text{m}$) / ZnO含有樹脂層 ($1.0\ \mu\text{m}$) の積層フィルムを形成した。この積層フィルムを 90°C の熱水中に30秒間浸した後の収縮率は、縦方向5%、横方向60%であった。

【0031】

(実施例2)

実施例1と同様な方法により、前記熱収縮性PETフィルムの上に、AC剤の代りに実施例1で使用した微粒子酸化亜鉛含有樹脂 (ZR133) をコーティングし、乾燥した。コーティング厚さは、 $1.0\ \mu\text{m}$ であった。その上に実施例1と同様なポリカルボン酸重合体 (PAA)、および前記の微粒子酸化亜鉛含有樹脂 (ZR133) を塗工し、乾燥させて、熱収縮性PETフィルム ($45\ \mu\text{m}$) / ZnO含有樹脂層 ($1.0\ \mu\text{m}$) / PAA層 ($0.3\ \mu\text{m}$) / ZnO含有樹脂層 ($1.0\ \mu\text{m}$) の積層フィルムを形成した。この積層フィルムを 90°C の熱水中に30秒間浸した後の収縮率は、縦方向5%、横方向60%であった。

【0032】

(実施例3)

アンカーコート用の接着剤を塗工しなかったこと、および微粒子酸化亜鉛含有

樹脂のコーティング厚さを変更したことを除き、実施例 1 と同様の方法により、熱収縮性 PET フィルム上に PAA、および微粒子酸化亜鉛含有樹脂 (ZR133) をコーティングし、乾燥させて熱収縮性 PET フィルム ($45\ \mu\text{m}$) / PAA 層 ($0.3\ \mu\text{m}$) / ZnO 含有樹脂層 ($3.0\ \mu\text{m}$) の積層フィルムを形成した。

この積層フィルムを 90°C の熱水中に 30 秒間浸した後の収縮率は、縦方向 5%、横方向 60% であった。

【0033】

(実施例 4)

支持体フィルムとして熱収縮性ポリアミドフィルム ((株) 興人製、ボニール SC、厚さ $15\ \mu\text{m}$ 、縦方向の収縮率 20%、横方向の収縮率 20%、横方向の収縮率 20% (90°C の熱水中に 30 秒間浸した場合)、酸素透過度 $1250\ \text{cm}^3(\text{STP}) / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$) (以下、「熱収縮性 ONy フィルム」ということもある) を使用したことを除き、実施例 2 と同様の方法により、熱収縮性 ONy フィルム上に実施例 2 で使用したのと同じ微粒子酸化亜鉛含有樹脂 (ZR133) をコーティングし、乾燥した。コーティング厚さは、 $1.0\ \mu\text{m}$ であった。その上に実施例 1 と同様な PAA、および前記の微粒子酸化亜鉛含有樹脂 (ZR133) をコーティングし、乾燥させて、熱収縮性 ONy フィルム ($15\ \mu\text{m}$) / ZnO 含有樹脂層 ($1.0\ \mu\text{m}$) / PAA 層 ($0.3\ \mu\text{m}$) / ZnO 含有樹脂層 ($1.0\ \mu\text{m}$) の積層フィルムを形成した。この積層フィルムを 90°C の熱水中に 30 秒間浸した後の収縮率は、縦方向 20%、横方向 20% であった。

【0034】

(実施例 5)

実施例 1 で用いたのと同じ熱収縮性 PET フィルム上に実施例 1 と同様にアンカーコート (AC) 用接着剤、PAA をコーティングし、乾燥した。次いで乾燥した PAA 層の上に、ポリビニルアルコール (PVA) 水溶液 (固形分 10 重量%) と酢酸カルシウム水溶液 (和光純薬 (株) 製、酢酸カルシウムを使用、濃度 $1.0\ \text{mol/kg}$) の混合水溶液を同様の方法でコーティングし、乾燥させた

。コーティング厚さは、 $1.0\mu\text{m}$ であった。さらにその上に耐水性を付与するために、ポリウレタン (PU) 樹脂層 (東洋インキ製造 (株) 製、NEWLP スーパー RT メジウム、硬化剤 VM ハードナー XB、溶剤: トルエン、MEK) をコーティングした。こうして熱収縮性 PET フィルム ($45\mu\text{m}$) / AC 剤層 ($1.0\mu\text{m}$) / PAA 層 ($0.3\mu\text{m}$) / 酢酸カルシウム含有 PVA 層 ($1.0\mu\text{m}$) / PU 樹脂層 ($1.0\mu\text{m}$) の積層フィルムを形成した。この積層フィルムを 90°C の熱水中に 30 秒間浸した後の収縮率は、縦方向 5%、横方向 60% であった。

【0035】

(比較例 1)

実施例 1 で用いたものと同じ熱収縮性 PET フィルムの表面に、実施例 1 で用いたものと同じ微粒子酸化亜鉛含有樹脂 (ZR133) をコーティングし、乾燥させ、熱収縮性 PET フィルム ($45\mu\text{m}$) / ZnO 含有樹脂層 ($1.0\mu\text{m}$) の積層フィルムを形成した。この積層フィルムを 90°C の熱水中に 30 秒間浸した後の収縮率は、縦方向 5%、横方向 60% であった。

実施例 1 ~ 5、及び比較例 1 で得られた積層フィルムの評価結果を表 1 に示した。

【0036】

【表1】

表1

	層構成	外観評価			酸素透過度 (cm ³ (STP) / m ² · day · MPa)		
		乾燥10% 収縮後	熱水10% 収縮後	水中	収縮前	乾燥10% 収縮後	熱水中10% 収縮後
参考例1	HSPET ^{*1} (45) μm	A	A	A	600	600	600
参考例2	HSony ^{*2} (15) μm	A	A	A	1250	1250	1250
実施例1	HSPET/AC ^{*3} /PAA ^{*4} /ZnO ^{*6} (45) (1.0) (0.3) (1.0) μm	A	A	A	60	40	40
実施例2	HSPET/ZnO/PAA/ZnO (45) (1.0) (0.3) (1.0) μm	A	A	A	40	10	10
実施例3	HSPET/PAA/ZnO (45) (0.3) (3.0) μm	A	A	A	60	40	40
実施例4	HSony ^{*2} /ZnO/PAA/ZnO (15) (1.0) (0.3) (1.0) μm	A	A	A	60	40	40
実施例5	HSPET/AC/PAA/CaAc ^{*6} /PU ^{*7} (45) (1.0) (0.3) (1.0) (1.0) μm	A	A	A	60	40	40
比較例1	HSPET/ZnO (45) (1.0) μm	A	A	A	600	600	600

HSPET^{*1}: 熱収縮性ポリエステル (東洋紡績 (株) 製スベースクリン S7542、厚さ45 μm)HSony^{*2}: 熱収縮性ポリアミド ((株) 興人製、ポニールSC、厚さ15 μm)AC^{*3}: アンカーコート用接着剤 (大日本インキ化学工業 (株) 製、ディックドドライTM LX747、硬化剤 KX75、溶剤: 酢酸エチル)PAA^{*4}: ポリアクリル酸 (東亜合成 (株) 製ポリアクリル酸 (PAA) アロンA-10H、数平均分子量200,000、25重量%水溶液を水で希釈)ZnO^{*6}: 微粒子酸化亜鉛含有樹脂 (住友大阪セメント (株) 製、ZRI33、平均粒径0.02 μm、固形分33重量%、分散溶剤: トルエン、MEK)CaAc^{*6}: 酢酸カルシウム (和光純薬 (株) 製) 含有ポリビニルアルコールPU^{*7}: ポリウレタン系樹脂 (東洋インキ製造 (株) 製、NEWLPSスーパーR Tメジウム、硬化剤: VMハードナーXB、溶剤: トルエン、MEK)

【0037】

2. PETボトルにラベルとして用いた場合の評価方法及び実施例

以下の実施例は、内容物の入った包装容器等のガスバリア性能を向上させることを目的としている。包装容器を部分的に熱収縮性積層フィルムで覆う具体例として、本発明の熱収縮性積層フィルムをラベルとして用いて、熱収縮性積層フィルムがPETボトルの胴部を部分的に覆う場合の評価を行った。ガスバリア性維持の観点から粘着剤を用いて包装容器と熱収縮性積層フィルムとを一体化させて評価した。

2. 1 外観評価

以下の条件で乾熱で横方向に10%収縮し、PETボトル（容量500cm³）と一体化させた熱収縮性積層フィルムの収縮後の外観を評価した。

2. 1. 1 乾熱での10%収縮

横方向に10%収縮した際にPETボトルに密着するように、積層フィルムを筒状に成形してPETボトルの外側に被せ、95℃に調節したギヤーオープン中で、1分間静置して、熱風にさらし、熱収縮させた。熱収縮後に積層フィルムで覆われている表面積は、PETボトル全体の表面積の約80%となるようにした。このようにして横方向に10%収縮し、PETボトルと一体化させた熱収縮性積層フィルムの収縮後の外観を評価した。

2. 1. 2 判定基準

A：積層フィルムにしわやたるみがなく、容器に密着しており、塗工された層には、ひび、割れ、剥がれがなく、透明性が保たれている。

B：積層フィルムにしわやたるみがなく、容器に密着しているが、塗工された層の透明性が損なわれている。

C：積層フィルムにしわやたるみがみられ、容器に密着していない。塗工された層には、ひび、割れ、剥がれがみられ、透明性が損なわれている。

【0038】

2. 2 収縮後の酸素透過度

粘着剤を使用して積層フィルムを一体化したPETボトルの酸素透過度は、二通りの方法により測定した。一つはボトルのまま測定する方法（以下パッケージ法とする）で、もう一つは積層フィルムで覆われた部分を切り取って測定する方

法（以下フィルム法とする）である。パッケージ法では、前述の 1. 3 で使用した酸素透過試験器を用いて、温度 30℃、相対湿度 30%としたチャンバー内にボトルを固定し、ボトル内部には相対湿度 80%の窒素を流入させ、ボトル外部（空気雰囲気）からの酸素透過度を測定した。なお、得られた値を 5 倍することでボトル外部（チャンバー内）を酸素 100%としたときの値とした。フィルム法は前述の 1. 3 と同様の方法により測定した。パッケージ法で測定した値の単位は $\text{cm}^3 (\text{STP}) / (\text{bottle} \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 、フィルム法で測定した値の単位は $\text{cm}^3 (\text{STP}) / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ で表記した。

【0039】

（実施例 6）

熱収縮時に被包装体と密着するように、実施例 2 の積層フィルムの熱収縮性 PET フィルム表面とは反対側の ZnO 含有樹脂層の表面に熱感応型粘着剤（東洋インキ製造（株）製、ヒートマジック DW4070）をコーティングし、乾燥させた。こうして得た熱収縮性積層フィルム（この積層フィルムを 90℃の熱水中に 30 秒間浸した後の収縮率は、縦方向 5%、横方向 60%であった。）を粘着剤が内側になるようにして円筒状に加工した。円筒状とした積層フィルムを、市販の PET ボトル 500ml の胴部に被せ、95℃に温度調節したギヤオープン内で、1 分間静置して、熱風にさらし、熱収縮させてボトルと一体化させた。

こうして、熱収縮性 PET フィルム（45 μm ）／ZnO 含有樹脂層（1.0 μm ）／PAA 層（0.3 μm ）／ZnO 含有樹脂層（1.0 μm ）／粘着剤（3.0 μm ）／PET ボトル（平均肉厚 350 μm ）なる包装容器を得た。尚、PET ボトル表面に一体化した積層フィルムは、PET ボトルの表面積の 80%を占めていた。また、PET ボトル自体の 30℃、相対湿度 80%での酸素透過度は、2.0 $\text{cm}^3 (\text{STP}) / (\text{bottle} \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ であった。

【0040】

（実施例 7）

熱収縮時に被包装体と密着するように、実施例 2 の積層フィルムの熱収縮性 PET フィルム表面に、実施例 6 で用いたものと同じ熱感応型粘着剤をコーティングし、乾燥させた。こうして得た熱収縮性積層フィルム（この積層フィルムを 9

0℃の熱水中に30秒間浸した後の収縮率は、縦方向5%、横方向60%であった。)を粘着剤が内側になるようにして円筒状に加工した。円筒状とした積層フィルムを、実施例6と同じ市販のPETボトル500mlの胴部に被せ、95℃に温度調節したギヤオープン内で、1分間静置して、熱風にさらし、熱収縮させてボトルと一体化させた。こうして、ZnO含有樹脂層(1.0μm)/PAA層(0.3μm)/ZnO含有樹脂層(1.0μm)/熱収縮性PETフィルム(45μm)/粘着剤(3.0μm)/PETボトル(平均肉厚350μm)なる包装容器を得た。尚、PETボトル表面に一体化した積層フィルムは、PETボトルの表面積の80%を占めていた。

【0041】

(比較例2)

実施例1で用いたものと同じ熱収縮性PETフィルムの上に、実施例6で用いたものと同じ熱感応型粘着剤をコーティングし、乾燥させた。こうして得た熱収縮性積層フィルム(この積層フィルムを90℃の熱水中に30秒間浸した後の収縮率は、縦方向5%、横方向60%であった。)を粘着剤が内側になるようにして円筒状に加工した。円筒状とした積層フィルムを、実施例6と同じ市販のPETボトル500mlの胴部に被せ、95℃に温度調節したギヤオープン内で、1分間静置して、熱風にさらし、熱収縮させてボトルと一体化させた。こうして、熱収縮性PETフィルム(45μm)/粘着剤(3.0μm)/PETボトル(平均肉厚350μm)なる包装容器を得た。尚、PETボトル表面に一体化した熱収縮性PETフィルムは、PETボトルの表面積の80%を占めていた。

実施例6～7、及び比較例2で得られた積層フィルムの評価結果を表2に示した。

【0042】

【表 2】

表 2

	層構成	外観評価	酸素透過度	
			パッケージ法 (cm ³ (STP)/bottle・day・MPa)	フィルム法 (cm ³ (STP)/m ² ・day・MPa)
参考例 3	PETb ^{*1} (平均 350 μm)	—	2.0	5.0
実施例 6	HSPET ^{*2} /ZnO ^{**3} /PAA ^{**4} /ZnO/Ad ^{*5} /PETb (45) (1.0) (0.3) (1.0) (3.0) (350)	A	0.4	5.0
実施例 7	ZnO / PAA / ZnO / HSPET / Ad / PETb (1.0) (0.3) (1.0) (45) (3.0) (350)	A	0.2	3.0
比較例 2	HSPET / Ad / PETb (45) (3.0) (350)	A	2.0	5.0

PETb^{*1}：市販 PET ボトル (内容量 500 cm³)
HSPET^{*2}：熱収縮性ポリエステル (東洋紡績 (株) 製 スペースクリーン S7542、厚さ 45 μm)
ZnO^{*3}：微粒子酸化亜鉛含有樹脂 (住友大阪セメント (株) 製、ZR133、平均粒径 0.02 μm、固形分 33 重量%、分散剤；トルエン、MEK)
PAA^{*4}：ポリアクリル酸 (東亜合成 (株) 製 ポリアクリル酸 (PAA) アロン A-10H、数平均分子量 200,000、25 重量% 水溶液を水で希釈)
Ad^{*5}：熱感応型粘着剤 (東洋インキ製造 (株) 製、ヒートマジック DW4070)

【0043】

3. 被包装物全体を覆った場合の評価方法及び実施例

以下の実施例では、熱収縮性積層フィルムで被包装物を全体的に覆った場合の評価を行った。具体例として、ソーセージを熱収縮性積層フィルムで包装した場合の評価を行った。

(実施例 8)

実施例 4 で得た熱収縮性積層フィルムの ZnO 含有樹脂層の面にポリウレタン系接着剤（三井武田ケミカル（株）製、タケラック A620、硬化剤：タケネート A65、溶剤：酢酸エチル）を介し、熱収縮性ポリエチレン（（株）興人製、ポリセット UM、厚さ $35\mu\text{m}$ 、縦方向の収縮率 15%、横方向の収縮率 18%（90℃の熱水中に 30 秒間浸した場合））をドライラミネート法により貼り合わせ、熱収縮性 ONy フィルム（ $15\mu\text{m}$ ）／ZnO 含有樹脂層（ $1.0\mu\text{m}$ ）／PAA 層（ $0.3\mu\text{m}$ ）／ZnO 含有樹脂層（ $1.0\mu\text{m}$ ）／接着剤層（ $2\mu\text{m}$ ）／熱収縮性ポリエチレン（ $35\mu\text{m}$ ）の積層フィルムを得た。得られた積層フィルムで製袋充填包装機（オリヒロ（株）製、ONPACK-6600AII）を用いソーセージを充填包装した。得られた包装体を 90℃の熱水中に 10 分間浸し、熱収縮させると同時に熱殺菌を行った。その結果、熱収縮後のソーセージの形状に実質的な変化は認められず、十分タイトフィットした美しい外観を有していた。また、フィルムの収縮後の破袋も認められなかった。収縮後のフィルムの酸素透過度は 30℃、相対湿度 80% で $1.0\text{cm}^3(\text{STP}) / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ であった。

【0044】

(比較例 3)

実施例 4 で用いたものと同じ熱収縮性 ONy フィルムの片面に、実施例 8 で用いたものと同じ接着剤を介して、実施例 8 で用いたものと同じ熱収縮性ポリエチレンをドライラミネート法により貼り合わせ、熱収縮性 ONy フィルム（ $15\mu\text{m}$ ）／接着剤層（ $2\mu\text{m}$ ）／熱収縮性ポリエチレン（ $35\mu\text{m}$ ）の積層フィルムを得た。得られた積層フィルムで実施例 8 に記した製袋充填包装機を用いソーセージを充填包装した。ソーセージを充填した包装体を 90℃の熱水中に 10 分間浸し、熱収縮させると同時に熱殺菌を行った。その結果、熱収縮後のソーセージ

の形状に実質的な変化は認められず、十分タイトフィットした美しい外観を有していた。また、フィルムの収縮後の破袋も認められなかった。収縮後のフィルムの酸素透過度は 30°C 、相対湿度 80% で $1200\text{ cm}^3(\text{STP}) / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ であった。

【0045】

【発明の効果】

本発明により、容器及び蓋材を用いないシュリンク包装、或いは、容器全体を包装するシュリンク包装用として、ガスバリア性を付加した包装材料である熱収縮性積層フィルムを提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ガスバリア性能を損なうことなく熱収縮性を有する積層フィルムを提供すること

【解決手段】 熱収縮性支持体フィルム（基材フィルム）の少なくとも片面にポリカルボン酸系重合体（A）からなる層（a）と多価金属化合物（B）からなる層（b）の隣接した層構成を少なくとも一対有し、熱収縮率が5～90%である熱収縮性積層フィルム。

【選択図】 なし

特願 2003-123004

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001100]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

氏 名

呉羽化学工業株式会社